

#13

D

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58007422 A**(43) Date of publication of application: **17 . 01 . 83**

(51) Int. Cl.

C08G 18/38
C08G 18/28
C09D 3/72

(21) Application number: **56106681**(22) Date of filing: **07 . 07 . 81**(71) Applicant: **HARIMA KASEI KOGYO KK**

(72) Inventor: **TACHIBANA KAZUHIRO**
ONISHI TATSUJI
SANO TAIJI
IWASAKI TAKASHI

(54) **AQUEOUS DISPERSION OF POLYURETHANE**

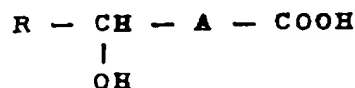
COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled aqueous dispersion having excellent resistance to hydrolysis, by reacting a fatty acid oxyalkyl ester, a polyether polyol and a polyisocyanate in the presence of an oxycarboxylic acid, neutralizing the produced resin with an amine, and dispersing the product in water.

CONSTITUTION: The objective aqueous dispersion is prepared by (1) reacting a mixture of (A) 100pts.wt. of a fatty acid oxyalkyl ester obtained by the ester exchange of (i) 100pts.wt. of an oil having an iodine value of ≈ 100 (e.g. linseed oil) and/or its fatty acid and (ii) 30W500pts.wt. of a polyhydric alcohol, (B) 1W 70pts.wt. of a polyether polyol having a molecular weight of 1,000W20,000, and (C) 5W80pts.wt. of an oxycarboxylic acid of formula (R is alkyl, etc.; A is $-C_nH_{2n+1}-$, etc.; the carbon number in the molecule is 10W20), with (D) a polyisocyanate, (2) neutralizing the resultant polyurethane resin having a molecular weight of 1,500W50,000 with an amine, and (3) dispersing the product in water.

EFFECT: Excellent coating film properties, and safety.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—7422

⑬ Int. Cl.³

C 08 G 18/38

18/28

C 09 D 3/72

識別記号

庁内整理番号

7016—4 J

7016—4 J

6779—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)1月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ ポリウレタン水分散物

⑯ 特 願 昭56—106681

⑰ 出 願 昭56(1981)7月7日

⑱ 発 明 者 立花一弘

神戸市垂水区高丸8丁目14番6
の406

⑲ 発 明 者 大西辰司

兵庫県加古郡稲美町中一色164

の3

⑲ 発 明 者 佐野泰治

加古川市野口町長砂49の1

⑲ 発 明 者 岩崎孝

姫路市飾磨区今在家898

⑲ 出 願 人 播磨化成工業株式会社

加古川市野口町水足671の4

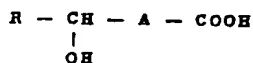
⑲ 代 理 人 弁理士 中村義一 外1名

明 細 書

発明の名称 ポリウレタン水分散物

特許請求の範囲

ヨウ素価 100 以上の油および／またはその脂肪酸 100 重量部と、多価アルコール 30～500 重量部とをエステル化およびエステル交換が可能な状態で処理した生成物 100 重量部と、分子量 1000～20000 のポリエーテルポリオール 1～70 重量部と、一般式



(式中、R は $C_nH_{2n+1}-$ 、または $C_nH_{2n-1}-$ 基、A は、 $-C_nH_{2n}-$ 、または $-C_nH_{2n-2}-$ を表わし、1 分子中の炭素原子数は 10～20。) で表わされるオキシカルボン酸 5～80 重量部との混合物に、ポリイソシアネートを反応させて生成する。エーテル結合とカルボキシル基を含む、分子量 1500～50000 のポリウレタン樹脂を、アミンで中和して水中に分散させたことを特徴とするポリウレタン水分散物。

発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン水分散物、さらに詳しくは、耐加水分解性、耐薬液性、混和安定性を持つポリウレタン水分散物に関するものである。

従来主流として用いられてきた有機溶剤型塗料が、溶剤による火災や大気汚染の危険があるのに対し、水性塗料はこれらの恐れがなく、かつ、省資源につながるので、広く用いられるようになってきた。

しかしながら、従来の、アルキド樹脂を水溶化ないし水分散化(以下両者を含めて水分散化という。)したものは、エステル化結合のくり返して高分子化されているため、アルカリ性、または酸性領域で加水分解を受け易い欠点があり、また、アルキド樹脂を乳化剤を用いて分散させる方法(たとえば、特願 54-166405 号、特願 54-166406 号など)が知られているが、塗料化の際に、混練により顔料を分散させた製品は、高温または長期保存の場合、凝集し易く、また乳化剤を使用することにより、塗膜の耐水性、耐食性、乾燥性が低

下する欠点があつた。

エステル結合の耐加水分解性を付与するため、Edward T. Turpin が、Journal of Paint Technology, Vol 47, NO.602, March 1975 で、立体効果やアンチメトリ効果 (anchimetric effect) を用いて加水分解の攻撃を受けにくくすることを提案しているが、現在までに具体化されていない。

また、一般に、アルキド樹脂の水分散性を向上させる方法として、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸などの多塩基酸（場合により酸無水物）を用いて、分子の端末にカルボキシル基をつけることが行われてきたが、この方法は、耐加水分解性の向上に役立たない。

本発明者らは、上記欠点を克服するため、鋭意研究を行った結果、極めて優れた耐加水分解性、耐薬液性、温和安定性を有し、しかも塗膜物性の優れたポリウレタン水分散物を発明したのである。

すなわち、本発明のポリウレタン分散物は、ヨウ素価 100 以上の油および/またはその脂肪酸 100

重量部と、多価アルコール 30 ~ 500 重量部とをエステル化およびエステル交換反応が可能な状態で処理した生成物（以下脂肪酸オキシアルキルという。）100 重量部と、分子量 1000 ~ 20000 のポリエーテルポリオール 1 ~ 70 重量部と一般式、R



（式中、R は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}-$ 、または $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}-$ 基、A は $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ 、または $-\text{C}_n\text{H}_{2n-2}-$ を表わし、1 分子中の炭素原子の数は 10 ~ 20。）で表わされるオキシカルボン酸 5 ~ 80 重量部との混合物に、ポリイソシアネートを反応させて生成する。エーテル結合とカルボキシル基とを含む、分子量 1500 ~ 50000 のポリウレタン樹脂を、アミンで中和して水中に分散させたことを特徴とするものである。

上記本発明の技術範囲の中で、ヨウ素価 100 以上の油とは、乾性油および半乾性油を意味し、たとえば、ヤリ油、大豆油、アマニ油、脱水ヒマシ油、サフラワ油、綿実油、オイテシカ油、トール油、ヌカ油などから選んだ 1 種以上のもので、そ

の脂肪酸の中には上記油を加水分解して生成する脂肪酸のほか、ペーモリン（ヘーキユレス社製）、ハイジエン酸などの合成脂肪酸も含むものである。なお、脂肪酸の重量はトリグリセリドに換算した値を用いるものとする。

次に多価アルコールの例を挙げると、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンテルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどである。なお、当然のことであるが、ヨウ素価 100 以上の油の脂肪酸と、多価アルコールから、脂肪酸オキシアルキルを作る場合、該脂肪酸がトリグリセリドになるために必要なグリセリンの量を多価アルコールの実使用量から差し引いて、この算出値を前記した本発明の技術範囲の多価アルコールの使用量（すなわち 30 ~ 500 重量部）に使用するのである。

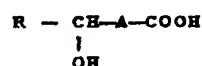
多価アルコールを使用する理由は、例えば油の場合、トリグリセリドであるが、これを多価ア

ルコールとエステル交換させて、水酸基を持った脂肪酸エステルに変えるためで、脂肪酸の場合にかいては、水酸基を持ったエステルを生成させるためである。多価アルコールの使用量が 30 重量部未満では、後のウレタン化工程でのウレタン化量が少なくなるため、分子量の小さいウレタン樹脂しか得られず、そのため乾燥性と耐薬品性に劣る塗膜を形成するが、一方 500 重量部を超えると、後のウレタン化工程で、不均一な組成となり、塗膜が濡り易く、濡りを避けるために、ウレタン化の量を増加すると、樹脂合成時にゲル化が起こり、実用性に乏しいものとなる。

次に、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどとエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどとの反応で生成するポリエーテルトリオール、またはアルキレンオキシドの代わりに、1,3-ジオキサンを使ったポリエーテルポリオールなども用いることができる。

ポリエーテルポリオールは、エーテル結合の酸素原子が水素結合により水和し、そのため耐薬集性、混和安定性を増す性質を持つており、強力な塗膜を与えるが、脂肪酸オキシアリキル100重量部に対し、1重量部未満では、その作用はほとんど認められず、70重量部を超えて使用すると、水分散物の粘度が著しく高くなり、実用に供し得るような固形分を有するものが得られないばかりか、耐水性に劣る塗膜を形成する。また、ポリエーテルポリオールの分子量は1000~20000のものが使用でき、そのうち2000~8000のものが、特に良好な結果を与える。

次に、一般式



のオキシカルボン酸を例示すると、11-オキシヘキサデカン酸、リシノール酸、2-オキシドデカン酸、あるいは、オキシカルボン酸を含む、ヒマシ油脂肪酸、ラノリン脂肪酸、その他合成オキシカルボン酸から選んだ1種以上のものであつて、

DI)、キシレンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどから選んだ1種以上である。

後記実施例で例示するが、本発明のポリウレタン水分散物の代表的な製造方法は、先づ乾性油、半乾性油、それらの脂肪酸などと、多価アルコールとを反応させて、脂肪酸オキシアリキルを作り、このものと前記したポリエーテルポリオールとを、前記したオキシカルボン酸の存在下で、前記したポリイソシアネートと、滴下法、分括法などによつて反応させ、生成したポリウレタンのカルボキシル基をアミン（前記したように、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミンなどの総称）で中和して水中分散物とするのである。

しかして、ポリイソシアネートの使用量は、生成ポリウレタン樹脂の分子量が1500~50000、望ましくは2000~30000になるように添加量を決定する。この際ポリウレタン樹脂の分子量が1500以

下であれば、乾燥性と塗膜の耐水性が悪くなり、50000以上になると、水中に分散させるのが困難になり塗膜の可撓性が悪くなる。

短いものが水分散には効果が大であるが、工業生産上炭素数16、18のものが入手しやすく実験の結果、1分子中の炭素原子の数は10~20が望ましい。

これらオキシカルボン酸の作用は、水酸基がイソシアナト基と反応して、カルボキシル基含有ウレタン樹脂を生成するのであつて、このカルボキシル基を、後の工程でアミン（本明細書においては、アンモニアおよびその水素を種種の基で置換したアルキルアミン、アルカノールアミンなどを總称する。）で中和して、アニオン型とし、水中分散性を助長するのである。このオキシカルボン酸の使用量は脂肪酸オキシアリキル100重量部に対し5重量部未満では、生成ポリウレタン水分散物の水分散性が悪く、80重量部を超えると、耐薬集性、混和安定性は良好となるが、著しく高粘度となり、しかも塗膜の耐水性が劣化し、実用上好ましくない。

次にウレタン化に使用するポリイソシアネートの例を挙げると、トリレンジイソシアネート（T

DI)、キシレンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどから選んだ1種以上である。

なか、必須成分ではないが、芳香族一塩基酸、例えば、安息香酸、メチル安息香酸、パラターシヤリブテル安息香酸を分子量調整用に使用することができ。

次に本発明の実施例について説明を行う。

実施例 1

4つ口フラスコに、アミノ油508.6重量部とトリメチロールプロパン143.35重量部と、ナフテン酸リタウム0.2重量部とを仕込み、240℃で2時間エステル交換反応を行つた後、冷却して、ヒマシ油脂肪酸（八代油脂（株）製の酸価188.1、水酸基価161.1のもの）53重量部と、ポリエチレングリコール（三洋化成工業（株）製PEG4000の）50重量部とを仕込み、攪拌混合した後60℃以下の温度でトリレンジイソシアネート（TDI-80）244.9重量部を1時間を通して滴下した。滴下終了後直ちにトルエン666.6重量部を添加し、110℃で4

時間反応させた。得られたトルエン溶解ポリウレタン樹脂は、酸価7.5、ガードナホルツ粘度(25℃)は 24^{+} 、不揮発分は61重量%であつた。また、分子量は約5000であつた。

次に、得られた樹脂166.6重量部にトルエン33.4重量部とジメチルエタノールアミン1.98重量部を加え、攪拌後、水122.2重量部を加え、ホモミキサーで9000rpmで5分間分散させ、さらにフロージェットミキサーで分散を行つたところ粘度(25℃)1000 η の乳化物が得られた。このものから真空下でトルエンを留去して、固形分45重量%粘度(25℃)2900 η 、PH 9.8のポリウレタン水分散物が得られた。この水分散物は50℃で30日間放置したが、粘度不安で、凝集、分離現象は認められなかつた。

また、この水分散物50重量部に、ベンガラ(赤色酸化鉄)および水をそれぞれ56.25重量部、ナフテン酸コバルト(金属6%含有)0.075重量部加えて、サンドグライnderで4時間分散させたところ、まったく凝集物のない Ka 値50の塗料が得

ヤサーで9000rpmで5分間分散し、乳白色の分散液を得た。

実施例1と同じくトルエンを含んだ乳白色分散液を、フロージェットミキサーで分散を進めた後、トルエンを留去し、固形分46重量%、粘度(25℃)900 η 、PH9.9の有機溶剤を含まないポリウレタン水分散液を得た。

この分散液は、50℃で25日間の促進安定性テストを行つた結果、PH変化も粘度変化も認められない安定性の優れたものであつた。

また、この水分散液50重量部にベンガラ50重量部、亜鉛華5重量部、水50重量部、ブチルセロソルブ6重量部、さらに、これらの全部に対し、ナフテン酸コバルトを金属として0.02重量%加えて、サンドグライnderで、4時間塗料化を行つた結果、凝集物のまったくない Ka 粘度65の塗料が得られた。指触乾燥は20℃で15分で、3日間乾燥後の塗膜硬度はBで、密着性、耐衝撃性にも優れ、24時間水に浸漬しても光沢びけがなく、ブリストマーもない塗膜であつた。

られた。指触乾燥は20℃で10分で、3日間乾燥後の塗膜の鉛筆硬度はHBで、密着性、耐衝撃性に優れ、24時間水に浸漬しても光沢びけもなく、ブリストマーもない塗膜であつた。

実施例 2

実施例1と同じ反応装置で、トール油501.1重量部とトリメチロールプロパン196.1重量部を仕込み、240℃で酸価が4.5になるまで反応した後、冷却し、ヒマシ油脂肪酸52.6重量部とポリプロピレングリコールNO.1000(三洋化成工業(株)製)50重量部を加え、均一になつた後、実施例1と同じくトリレンジイソシアネート(TDI-80)200.2重量部とトルエン645.2重量部を加え、110℃で粘度が一定になるまで反応した。得られたポリウレタン樹脂液は酸価6.3、ガードナホルツ粘度(25℃)I、不揮発分60.5重量%であつた。

得られた樹脂167重量部にトルエン33重量部を加え、さらにジメチルエタノールアミン1.5重量部を加えて中和し、水122重量部を加えてホミ

叙上のように、本発明のポリウレタン水分散物は、優れた耐加水分解性、耐凝集性、混和安定性を持ち、有機溶剤を含まぬため、火災や大気汚染の恐れがなく、適宜顔料を加えて塗料化を行えば、優秀な塗膜を与えるものとなる。

出願人 三洋化成工業株式会社

代理人 中村 義一

代理人 三木 正之

